

MANUFACTURE OF OPTICAL ELEMENT

Patent Number: JP54041965
Publication date: 1979-04-03
Inventor(s): ITOU MASUKUNI; others: 01
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: JP54041965
Application Number: JP19770107948 19770909
Priority Number(s):
IPC Classification: B29D11/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a high refractive-index optical element usable as organic lenses for glasses, etc., by copolymerizing diethylene glycol bis (allyl carbonate), etc. with benzyl methacrylate.
CONSTITUTION: A mixed monomer consisting mainly of (A) diethylene glycol bis (allyl carbonate) of formula I and/or methyl methacrylate and (B) benzyl methacrylate of formula II is copolymerized to give an optical element having a refractive index of 1.5 or higher, preferably 1.51-1.54. Organic lenses having the same refractive index as inorganic glass lenses and improved properties can be obtained by the casting method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54—41965

⑫Int. Cl.²
B 29 D 11/02 //

識別記号
25(5) F 1
104 A 43
104 C 52

⑬日本分類
7636—4F
7529—2H
7174—2H

⑭公開 昭和54年(1979)4月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮光学素子の製造方法

⑯特 願 昭52—107948
⑰出 願 昭52(1977)9月9日
⑱發明者 伊藤益邦
藤沢市片瀬山3—7—3
同 中川裕史

⑲出願人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳代理人 弁理士 内田明 外1名

神奈川県港北区高田町1356 株式会社大日本樹脂研究所内

明細書

1. 発明の名称 光学素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ジエチレングリコールビスアリルカーボネートおよび／またはメチルメタクリレートとベンジルメタクリレートとを主成分とする混合モノマーを共重合して屈折率1.5以上の光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法。
- (2) 光学素子が眼鏡用有機レンズであることを特徴とする特許請求の範囲1の光学素子の製造方法。
- (3) 屈折率が1.51～1.54であることを特徴とする特許請求の範囲1の光学素子の製造方法。
- (4) 屈折率が1.52～1.53であることを特徴とする特許請求の範囲3の光学素子の製造方法。
- (5) ジエチレングリコールビスアリルカーボネートとベンジルメタクリレートとの重量比が80:20～20:80であることを特徴とする特許請求の範囲1の光学素子の製造方法。
- (6) メチルメタクリレートでベンジルメタクリレ

ートとの重量比が70:30～20:80であることを特徴とする特許請求の範囲1の光学素子の製造方法。

- (7) 混合モノマーにさらに架橋剤を添加することを特徴とする特許請求の範囲1の光学素子の製造方法。
- (8) 混合モノマーに対する架橋剤の割合が、混合モノマーがジエチレングリコールビスアリルカーボネートとベンジルメタクリレートの組み合せの場合20重量%以下、混合モノマーがメチルメタクリレートとベンジルメタクリレートの場合1～10重量%であることを特徴とする特許請求の範囲7の光学素子の製造方法。
- (9) 光学素子の成形を注型成形によって行うことを特徴とする特許請求の範囲1の光学素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機レンズなどの光学素子に関するものであり、特に屈折率の高い有機レンズに関する

有利である等の理由により特に望まれていた。

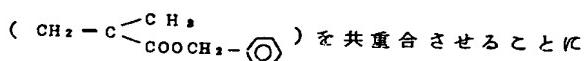
ジエチレングリコールビスアリルカーボネート（以下 CR-39 と呼ぶ）やメチルメタクリレート（以下 MMA と呼ぶ）などの液状モノマーを注型重合して得られる有機レンズは眼鏡用あるいはその他の用途に用いられている。この有機レンズは従来の無機ガラスレンズに比較して軽量であることのみならず、耐衝撃性が良好であることより安全性の面でも優れたものである。しかしながら、CR-39 や MMA を重合して得られる有機レンズは屈折率 (nd) が 1.49 程度であるため、屈折率 1.52 程度の無機ガラスレンズに比較して中心厚、コバ厚および曲率が大きくなる欠点がある。このため、外観上従来の無機ガラスレンズと異なる印象を利用者に与える問題があるのみならず、度の強いレンズを得ることが困難である。従つて、従来の無機ガラスと同等の屈折率を有する有機レンズが望まれており、さらに従来の無機ガラスレンズと同一の屈折率を有する有機レンズがレンズ設計上

CR-39 などに高屈折率ポリマーを与えるモノマーを共重合させて高い屈折率を有する有機レンズを製造することは知られている。しかしながら、単に高屈折率を与えるモノマーであれば良いというものではなく、無色透明なレンズが得られること、注型成形が可能であること、硬度などの物理的性質を低下させないこと、研磨等の加工が可能であること、耐アセトン性や耐アルコール性などの化学的性質が良好であること、屈折率が無機ガラス程度まで高いことなどの種々の要件が満足しうることが必要である。これらの要件を満足しうる共重合モノマーは従来知られていず、新しい共重合モノマーの探索が必要とされていた。

CR-39 に屈折率 1.5 以上の化合物を共重合させた有機レンズは特開昭 51-79353 号公報に記載されている。しかしながら、この公開公報に記載されているものは、単に高屈折率ポリマーを列挙したのみであり、実際上有機レ

ンズが製造可能であるか否かは考慮されていず、大部分は使用不可能である。

本発明者は、前記要件をすべて満足しうる共重合性モノマーを見い出すべく種々の研究検討を行つた。その結果、ベンジルメタクリレート



より、必要な屈折率が得られると同時に前記有機レンズに必要な種々の要件を満足しうることを見い出した。本発明はこれを要旨とするものであり、即ち、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートおよび/またはメチルメタクリレートとベンジルメタクリレートとを主成分とする混合モノマーを共重合して屈折率 1.5 以上の光学素子を製造することを特徴とする光学素子の製造方法である。本発明により、無機ガラスレンズの屈折率 1.52 ~ 1.53 と同じ屈折率を有する有機レンズを得ることができるとともに、そのモノマー組成を変えることにより必要な屈折率を有する有機レンズが得られるため所望の

屈折率を有する有機レンズが容易に得られる。また、CR-39 や MMA 単独の有機レンズに比較して物理的化学的性質の劣化がほとんどなく、また従来と同じ注型成形法でレンズを成形しうる。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネートは $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ で表わされる常温で液状の重合性モノマーであり、加熱および/または重合開始剤等の存在により硬化することができる。これは、通常 CR-39 という名称で販売されており、古くから有機レンズに適したモノマーとして知られている。この CR-39 モノマーの屈折率は約 1.45 であり、重合したものは 1.498 程度の屈折率を有する。

メチルメタクリレート (MMA) は最もよく知られたメタクリル酸エステルモノマーであり、常温で液状、加熱および/または重合開始剤等の存在により硬化しうる。MMA モノマーの屈折率は 1.413 であり、重合したものは 1.5 近く

の屈折率を有する。

これら両者を単独で重合して有機レンズを製造する場合と両者を混合して重合する場合がある。CR-39 単独で重合して得られる有機レンズは耐擦傷性が高く有機レンズとして従来最も優れたものであつた。しかし、CR-39 は重合時の収縮が大きいなど成形性に多少難点があり、この改良のため少量の MMA を添加して重合を行うことにより成形性が改良されていた。MMA 単独を重合して得られる有機レンズは耐擦傷性が充分高くない欠点があるが表面処理等により耐擦傷性を上げる処理をして使用される。本発明において、ベンジルメタクリレートと組み合せて最も良い有機レンズを得ることのできるモノマーは CR-39 単独のものである。

ベンジルメタクリレート（以下 BMA と呼ぶ）は常温で液状のモノマーであり、CR-39 および MMA と任意の割合で混合し重合させることができます。BMA モノマーの屈折率は 1.514 であり、BMA 単独の重合体の屈折率は 1.568

CR-39 および / または MMA と BMA を組み合せた場合、BMA の量が増大するにつれて得られる有機レンズの硬度が低下する。特に CR-39 と BMA の組み合せの場合に BMA の量が 70 重量% を越えるとき、あるいは MMA と BMA の組み合せの場合 BMA の量が 60 重量% を越えるとき、得られる有機レンズの硬度あるいは耐擦傷性が実用上問題となるまで低下する欠点がある。これを解決するため、さらに第三成分として架橋剤を添加することが好ましい。特に MMA と BMA の組み合せの場合、得られる有機レンズの耐擦傷性が低いため、架橋剤を添加した三成分系混合モノマーより有機レンズを製造することが好ましい。CR-39 と BMA の組み合せの場合、架橋剤の量は CR-39 と BMA の混合モノマー 100 重量部当り 0 ~ 20 重量部の架橋剤を添加することが好ましく、特に 0 ~ 6 重量部の架橋剤量が好ましい。MMA と BMA の場合は同様に 10 重量% 以下の架橋剤量が、特に 1 ~ 6 重量部の架橋剤量が

特開昭54-41965(3)
である。BMA を CR-39 あるいは MMA と混合し重合することにより、BMA の混合割合によつて屈折率を上げることができる。BMA の混合割合を増大させるに従い、得られるレンズの屈折率が上昇する。必要な有機レンズの屈折率は 1.5 以上であり、好ましくは 1.51 ~ 1.54 である。特に従来の無機ガラスレンズと同等の屈折率とするために、1.52 ~ 1.53 の屈折率にすることが好ましい。この屈折率を得るためにには、CR-39 と BMA との組み合せの場合 CR-39 : BMA の重量比が 80 : 20 ~ 20 : 80 が好ましく、特に 70 : 30 ~ 35 : 65 が好ましい。MMA と BMA との組み合せの場合は、70 : 30 ~ 20 : 80 が好ましく、特に 55 : 45 ~ 30 : 70 の割合が好ましい。CR-39、MMA および BMA の三者の混合モノマーを用いる場合、CR-39 と MMA との割合により上記それぞれ単独のモノマーと BMA との組み合せの割合の中間の割合が好ましい。

好ましい。架橋剤としては各種アクリレート系あるいはアリル系の多官能性共重合モノマーが使用できる。たとえば、エチレンクリコールジメタクリレート、ジエチレンクリコールジメタクリレート、トリエチレンクリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルスマレート、ジアリルカーボネート、ジアリルベンゾエート、トリアリルシアヌレートなどが好ましく、特にエチレンクリコールジメタクリレート、ジエチレンクリコールジメタクリレートなどの多価アルコールのメタクリル酸エステルが適当である。

本発明において、通常上記架橋剤を含むことのある混合モノマーには重合開始剤が加えられる。この重合開始剤を加えられた混合モノマーは加熱下で容易に硬化する。常温下では硬化は徐々に進行するが冷却下では抑制される。重合開始剤の添加量は、混合モノマー（架橋剤を含む場合もある）に対して 0.001 ~ 1.0 重量% 、

通常は0.1～5重量%が適当である。重合開始剤としては、たとえば、ベンゾイルバーオキサイド、ジイソプロピルバーオキシジカルボネート、アセチルバーオキサイド、ジエチルバーカーボネート、アリルバーカーボネート、メチルエチルケトンバーオキサイドあるいはその他過酸化物またはアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系化合物が適当である。特にCR-39に対してもベンゾイルバーオキサイドあるいはジイソプロピルバーオキシジカルボネートが適し、MMAにはアゾビスイソブチロニトリルが適している。

上記重合開始剤を含んだ混合モノマーは通常注型成形により成形される。即ち、ガスケットにより保持されたモールド間に注入され、その注入状態のまま加熱炉中に入れ、硬化された後ガスケットおよびモールドから取り外される。モールドは通常ガラス製モールドであるが、混合モノマーと相溶性のない合成樹脂の使用も提案されている。ガスケットはゴムまたは合成樹

脂製の材料が通常使用される。硬化温度は40～120℃、特に70～100℃が適当であるが、ひずみの少い有機レンズを得るために比較的低温でゆっくり硬化させることが好ましい。特に、比較的低温で長時間かけて硬化した後、短時間高温下に後硬化する方法が好ましい。

得られた有機レンズはそのまま眼鏡用レンズなどの用途に使用できるが、必要により、研磨や表面処理を行うことができる。即ち、研磨により表面の平滑化や必要な度数を出すこと、表面処理により表面の硬度や耐薬品性の向上あるいは反射防止被覆を形成することを行なうことができる。また、この有機レンズは染色が可能であり、染色等により所望の色や柄に着色することができる。

以上、本発明を有機レンズを例に挙げて説明したが、本発明は有機レンズのみならず、平板やその他各種形成に成形することができ、透明性の良い屈折率の高い光学素子を得ることができる。たとえば、眼鏡用レンズの他、写真機、

望遠鏡、顕微鏡などのレンズ、プリズム、フィルターなど各種光学機器用の光学素子がある。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

実施例 1

CR-39 67.5部(重量部、以下同じ)およびBMA 32.5部にベンゾイルバーオキサイドを全混合モノマーに対して3重量%混合溶解せしめ、一夜密閉放置後、沪過、脱泡、空気ガス交換した混合モノマーを清浄な2枚のガラスモールドと塩化ビニル樹脂製ガスケットからなる注型用の型に注入した。それを70℃で48時間加熱硬化させた後、脱型してから115℃で2時間加熱処理した。得られた有機レンズの屈折率(n_d^{20})は1.5230であり、バーコール硬度20、鉛筆硬度H、耐アセトン性耐アルコール性共に良好な無色透明体であつた。

実施例 2

BMA 60部およびCR-39 40部から

なる混合モノマーにトリアリルシアヌレート3重量%とベンゾイルバーオキサイド3重量%を混合溶解せしめ、実施例1と同様の操作で無色透明の重合体を得た。 n_d^{20} は1.5428、バーコール硬度20、鉛筆硬度H、耐アセトン性、耐アルコール性共良好であつた。

実施例 3

CR-39 70部、BMA 30部にベンゾイルバーオキサイド3重量%を加えて実施例1と同様に有機レンズを注型成形した。得られた無色透明の有機レンズの n_d^{20} は1.520であつた。

実施例 4

CR-39 30部、BMA 70部、トリメチロールプロパントリメタクリレート3重量%およびベンゾイルバーオキサイド3重量%を混合溶解し実施例1と同様の操作で無色透明の重合体を得た。 n_d^{20} は1.5448であつた。

実施例 5

CR-39 40部、BMA 60部、ベンゾイルバーオキサイド3重量%および架橋剤(トリ

アリルシアヌレート)の添加量を変えて添加混合し、実施例1と同様の操作で有機レンズの成形を行つた。架橋剤量が20重量%以下では良好な有機レンズが得られたが、20重量%以上ではレンズに割れが発生し、成形性が不良であつた。

実施例6

MMA 55部、BMA 45部、エチレンクリコールジメタクリレート(以下、EDMAと呼ぶ)3部およびアゾビスイソブチロニトリル0.05重量%を加え、実施例6と同様の操作により、有機レンズを得た。 n_d^{20} は1.5435、バーコール硬度25、鉛筆硬度H、耐アセトン性、耐アルコール性良好な無色透明の重合体を得た。

特開昭54-41965(5)
体であつた。さらに、架橋剤の量を増大させたところ、架橋剤量が混合モノマーに対して10重量%を越えると成形物に割れが発生し易くなり成形性が不良となつた。

実施例7

MMA 30部、BMA 70部、EDMA 3部にアゾビスイソブチロニトリル0.05重量%を加え、実施例6と同様の操作により、有機レンズを得た。 n_d^{20} は1.5435、バーコール硬度25、鉛筆硬度H、耐アセトン性、耐アルコール性良好な無色透明の重合体を得た。

実施例8

MMA 60部、BMA 40部、EDMA 3部にアゾビスイソブチロニトリル0.05重量%を加え、実施例6と同様の操作により、 n_d^{20} 1.5175の無色透明の有機レンズを得た。

代理人 内田 明
代理人 萩原 亮一